

Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metalloxiden

Patent number: DE19931204 (A1)
Publication date: 2001-01-18
Inventor(s): BOHNEN FRANK MICHAEL [DE]; SIEPEN KATJA [DE]; HARDERS KAREN [DE]; HURLBURT PAUL K [US] +
Applicant(s): RWE DEA AG [DE] +
Classification:
- **international:** B01J13/00; C01B13/14; C01B33/26; C01F7/02; C08K9/02; C09C1/40; C09C1/42; C09C3/08; C09D7/12; B01J13/00; C01B13/14; C01B33/00; C01F7/00; C08K9/00; C09C1/40; C09C3/08; C09D7/12; (IPC1-7): C01F7/02; C01G1/02; C09C3/08; C09D1/00; C09D17/00
- **europen:** C08K9/02; C09C1/40F; C09C1/42; C09C3/08; C09D7/12D2B
Application number: DE19991031204 19990707
Priority number(s): DE19991031204 19990707

Also published as:

US6846435 (B1)
JP2003517418 (T)
EP1198288 (A1)
WO0103824 (A1)
CA2378258 (A1)

Cited documents:

DE1168588 (B)
DE542803 (A)
GB1007172 (A)
GB917947 (A)
GB872149 (A)

Abstract of DE 19931204 (A1)

The invention relates to a method for the production of metal oxides or metal aquo oxides, especially alumina hydrates, dispersibles in organic solvents and to metal oxides or metal aquo oxides produced according to said method and modified with organic sulphonic acid.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



⑯ ⑫ **Offenlegungsschrift**
⑯ ⑯ **DE 199 31 204 A 1**

⑯ ⑯ Int. Cl.⁷:
C 09 C 3/08
C 01 G 1/02
C 01 F 7/02
C 09 D 1/00
C 09 D 17/00

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 199 31 204.4
⑯ ⑯ Anmeldetag: 7. 7. 1999
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 18. 1. 2001

DE 199 31 204 A 1

⑯ ⑯ Anmelder:
RWE-DEA Aktiengesellschaft für Mineraloel und
Chemie, 22297 Hamburg, DE

⑯ ⑯ Vertreter:
Müller, Schupfner & Gauger, 21244 Buchholz

⑯ ⑯ Erfinder:
Bohnen, Frank Michael, Dr., 25541 Brunsbüttel, DE;
Siepen, Katja, Dr., 25541 Brunsbüttel, DE; Harders,
Karen, 25715 Dingen, DE; Hurlburt, Paul K., Dr.,
Leander, Tex., US

⑯ ⑯ Entgegenhaltungen:
DE 11 68 588 A
DE 5 42 803 A
GB 10 07 172 A
GB 9 17 947 A
GB 8 72 149 A
GB 7 67 958 A
GB 2 77 048 A

Patent abstract of JPO (C) 1985 zu JP 60-123560(A)

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ ⑯ Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metalloxiden
⑯ ⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metall-
oxiden bzw. Metallaquoxiden, insbesondere Tonerdehy-
draten, und nach diesem Verfahren herstellbare mit orga-
nischen Sulfonsäuren modifizierte Metalloxide bzw. Me-
tallaquoxide.

Beschreibung

5 Gegenstand der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metalloxiden bzw. Metallaquoxiden und nach diesem Verfahren herstellbare mit organischen Sulfonsäuren modifizierte Metalloxide bzw. Metallaquoxide.

10 Aus der WO 95/12547 bzw. dem Deutschen Patent DE 43 37 643-C1 ist ein Verfahren zur Herstellung in Wasser dispergierbarer nanokristalliner Tonerdehydrate in Böhmit- bzw. Pseudoböhmitform bekannt. In Wasser dispergierbare Tonerdehydrate sind nach diesem Verfahren durch Hydrolyse von Aluminimumalkoxiden bei 30 bis 110°C und Zugabe einer Säure (monovalente anorganische oder organische Säuren sowie deren Anhydride) sowie nachfolgende hydrothermale Alterung zugänglich. Diese Dispersionen eignen sich z. B. zur Beschichtung von Werkstoffen wie Glas, Metall oder Kunststoffen sowie für die Herstellung von Katalysatorträgern mit hoher Festigkeit, phasenreiner Mischoxide oder nach 15 Überführung in die α -Form für die Herstellung von Hochleistungsschleifmitteln. Als Nachteil für bestimmte Anwendungen wie beispielsweise witterfeste Beschichtungen im Außenbereich wirkt sich die Wasserdispersierbarkeit der nicht in organischen Lösungsmittel dispergierbaren Tonerdehydrate aus. Für bestimmte Anwendungen sind Tonerden interessant, die in organischen Lösungsmitteln, jedoch nicht in Wasser dispergierbar sind.

15 Die nach einigen der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellten Tonerden sind in verdünnten Säuren und Wasser sowie teilweise in kurzkettigen Alkoholen wie Methanol und Ethanol dispergierbar, nicht jedoch in organischen nicht-protischen Lösungsmitteln.

20 Kolloidale Tonerdedispersionen in organischen Lösungsmitteln sind z. B. in der DE 41 16 522-C2 sowie von R. Naß und H. Schmidt ("Formation and properties of chelated aluminiumalkoxides" in H. Hausner, G. Messing, S. Hirano (Hrsg.) "Ceramic Powder processing", Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, 1969) beschrieben. Dort ist beschrieben, daß Tonerdehydrate, die durch Hydrolyse von Aluminimumalkoxiden in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart einer β -Diketon-Verbindung hergestellt sind, in dem Lösungsmittel kolloidal vorliegen können. Allerdings sind die dort beschriebenen kolloidalen Lösungen nur in hoher Verdünnung in dem organischen Lösungsmittel (meta-) stabil. Daß tatsächlich kolloidale Lösungen vorliegen ist experimentell nur für Isopropanol als Lösungsmittel nachgewiesen. Versuche haben gezeigt, daß nach dem Entfernen des Lösungsmittels, die nach diesem Verfahren hergestellten kolloidalen Partikel nicht mehr redispersiert werden können.

25 Aus der AU 200149 ist ein Verfahren zur Herstellung unterschiedlicher anorganischen Oxide und Hydroxide, die in Mineralölen dispergierbar sind, bekannt. Hierzu werden anorganische Oxide bzw. Hydroxide in Gegenwart eines Mineralöls als Trägerflüssigkeit und eines Tensides in einer Kugelmühle einem Mahlprozeß ausgesetzt. Als Tenside werden unter anderem organische Sulfonsäuren genannt. Die Tenside werden der Zusammensetzung zu 0,5 bis 3,0 Gew.-% zugesetzt.

30 In der US 3,018,172 ist ein Verfahren zur Herstellung von in apolaren höhermolekularen organischen Lösungsmitteln wie Mineralölen dispergierbaren Aluminiumhydroxiden beschrieben. Nach diesem Verfahren werden in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel eingebrachte Aluminiumalkoxide zur Hydrolyse mit einer organischen Sulfonsäure, wie z. B. Postdodecylbenzolsulfonsäure, in einer viskosen organischen Trägerflüssigkeit zusammengebracht. Das flüchtige organische Lösungsmittel wird nach der Hydrolyse entfernt und es verbleibt ein in der viskosen organischen Trägerflüssigkeit, wie Xylol, dispergiertes Aluminiumhydroxid.

35 Ein ähnliches Verfahren beschreibt die US 3,867,296. Hier werden Tonerdehydrate in einem flüchtigen organischen Medium mit einer höhermolekularen organischen Sulfonsäure in einer viskosen organischen Trägerflüssigkeit versetzt.

40 Die US 4,076,638 und US 4,123,231 beschreiben Varianten dieses Verfahrens. Nach der US 4,076,638 wird parallel eine Carbonsäure eingesetzt und auf die viskose organische Trägerflüssigkeit verzichtet. Nach der US 4,123,231 wird neben der organischen Sulfonsäure eine wäßrige Mineralsäure eingesetzt.

45 Den in den oben bezeichneten U.S.-Patenten beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, daß erhebliche Mengen an organischen Sulfonsäuren, bezogen auf die Menge an Tonerdehydrat, eingesetzt werden müssen. Weiterhin sind organische Lösungsmittel bei der Herstellung der dispergierbaren Tonerden erforderlich.

50 Gemäß der AU 200149 werden die mineralischen Oxide in hochviskosen Mineralölen mit hohen Feststoffgehalten aufgenommen und sodann in hoher Verdünnung mit geringen Feststoffgehalten in Benzinen dispergiert. Echte kolloidale Lösungen liegen jedoch nicht vor.

55 Die nach den oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte lassen sich nach Trocknung in organischen Lösungsmittel nicht mehr dispergieren. Aufgabe der Erfindung ist es, dispergierbare Metalloxide/Metallaquoxide bzw. ein Verfahren zur Herstellung derselben bereitzustellen, daß die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und z. B. auf den Einsatz organischen Lösungsmittel bei der Herstellung verzichtet werden kann. Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der Erfindung gelöst.

60 Gegenstand der Erfindung sind Metalloxide bzw. Metallaquoxide, insbesondere Tonerdehydrate, die in aprotischen oder protischen organischen Lösungsmitteln dispergierbar sind. Diese sind erhältlich als Umsetzungsprodukte:

(A) eines oder mehrerer Metalloxide/Metallaquoxide mit einer Kristallitgröße von 3 bis 100 nm, vorzugsweise 4 bis 20 nm, bestimmt mittels Röntgenbeugung am 021 Reflex, und einer Partikelgröße von kleiner 5000 nm, vorzugsweise 20 bis 1000 nm – bestimmt z. B. während des Herstellungsprozesses in Dispersion vor der Trocknung – mit

65 (B) einer oder mehrerer organischen Sulfonsäuren, wobei

(i) soweit die Umsetzung in einer weitgehend wäßrigen Medium erfolgt: die organische Sulfonsäure eine Mono-, Di- oder Tri-Alkyl-Benzolsulfonsäure ist, worin der/die Alkylreste C_1 - bis C_6 - Alkylreste sind und die organische Sulfonsäure in wäßrigen Medium löslich ist, bevorzugt sind Mono- C_1 -alkylbenzolsulfonsäuren oder Mono- C_3 -alkylbenzolsulfonsäuren, oder

(ii) soweit die Umsetzung in einem organischen aprotischen Lösungsmittel erfolgt: die organische Sulfonsäure zumindest 14 Kohlenstoffatome aufweist und zumindest einen aromatischen Ring aufweist,

wobei die Komponenten (A), berechnet als Metalloxid, und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 99 : 1 bis 60 : 30, vorzugsweise 98 : 2 bis 80 : 20 eingesetzt werden.

Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die erfundungsgemäß als Dispergiermedium eingesetzten Lösungsmittel sind

5

- (I) nicht-protische, polare, organische Lösungsmittel
- (II) protische, polare organische Lösungsmittel
- (III) apolare organische Lösungsmittel

10

Geeignete nicht-protische, polare, organische Lösungsmittel (I) sind Ketone, Ether und Ester wie Aceton, Tetrahydrofuran (THF), Methylmethyleketon, Polyolester und 1,6-Hexandioldiacrylat aber auch Dimethylsulfoxid (DMSO).

Geeignete protische, polare, organische, ggf. höhermolekulare, Lösungsmittel (II) sind Lösungsmittel wie Alkohole, Polyester (mit zumindest einer freien Hydroxygruppe), Hydroxyalkylester und Hydroxyalkylketone oder auch Carbonsäuren. Exemplarisch für die Alkohole seien genannt z. B. Ethylenglycol, C₂- bis C₈- Mono- oder Dihydroxyalkohole wie Propanole, Butanole, Pentanole und Hexanole.

15

Geeignete apolare organische Lösungsmittel (III) sind Lösungsmittel wie Toluol und Chlorbenzol.

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhältlichen dispergierbaren Metalloxide bzw. Metallaquoxide sind Pulver, die mit einem Feststoffgehalt von bis zu 35 Gew.-% in den oben bezeichneten Lösungsmitteln dispergiert werden können. Die Partikelgröße der dispergierten Tonerdehydrate beträgt vorzugsweise von 20 bis 1000 nm, bestimmt mit Hilfe der Photokorrelationsspektroskopie (PCS).

20

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Metalloxide bzw. Metallaquoxide, insbesondere amorphe bzw. nanokristalline Tonerdehydrate, der Kristallitgröße bis 100 nm (gemessen am 021-Reflex), die eine Korngröße zwischen 0,2 µm und 90 µm (bei einer Partikelgröße von 20 bis 1000 nm in Dispersion) aufweisen, mit 0,2 bis 2 g p-Toluolsulfinsäure-Monohydrat je g Tonerde bzw. Metalloxid oder Metallaquoxide, jeweils berechnet als Metalloxid, bei Temperaturen zwischen 0 und 140°C zwischen 30 und 180 min gerührt und durch Sprühtröcknung, Gefriertrocknung, Trocknung in überkritischen Lösungsmitteln, Filtration oder Trommeltrocknung getrocknet. Das so erhaltene Pulver hat nur noch eine geringe Wasserdispergierbarkeit (< 30 Gew.-%) und zeichnet sich durch besonders enge Korngrößenverteilung aus. Das Pulver ist in den oben ausgewiesenen organischen Lösungsmitteln mit Partikelgrößen von 10 bis 1000 nm, vorzugsweise 10 bis 500 nm, (gemessen jeweils in Dispersion) gut dispergierbar.

25

Dabei werden zum Teil transluzente Dispersionen erhalten, die transparente Beschichtungen z. B. auf Folien oder Glas und ähnlichen Flächen liefern. Durch die Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln eignen sich solcherart modifizierte Tonerden zur Einarbeitung in verschiedene nichtwasserlösliche Polymere oder Lacke/Farben.

Die so erhaltenen Dispersionen sind größtenteils opak und zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Sedimentations- und Zentrifugationsstabilität aus, d. h. es handelt sich um echte kolloidale Dispersionen. Eine weitere Besonderheit stellt die Redispergierbarkeit (nach Trocknen), insbesondere nach Trocknung, in organischen Lösungsmitteln dar sowie die Möglichkeit, stabile Dispersionen mit hohen Feststoffgehalten (> 20 Gew.-%) herzustellen. Im Gegensatz zu Dispersionen von Tonerdehydraten im wässrigen System steigt die Viskosität nur zu Beginn wenig an, bleibt jedoch nach einem Tag konstant (Fig. 1/1). Auch nach mehreren Wochen findet keine Sedimentation statt. Durch diese Eigenschaften ist das erfundungsgemäß mit p-Toluolsulfinsäure modifizierte Tonerdehydrat besonders gut zu verarbeiten und hervorragend geeignet zur Herstellung von transparenten Beschichtungen sowie zur Einarbeitung als Füllstoff in hydrophoben Materialien wie PVC oder auf organischen Lösungsmitteln basierende Lacke bzw. Farben.

35

40

Dispergievorschrift

45

In einem Becherglas wurden 18 g Lösungsmittel vorgelegt und unter heftigem Rühren 2 g modifiziertes Tonerdehydrat portionsweise binnen 1 bis 5 min in den Rührwirbel dosiert und nochmals 10 min gerührt. Es resultierte eine Dispersion mit 10 Gew.-% Feststoffgehalt. Bei gut dispergierbaren Produkten tritt keinerlei Sedimentation auf. Die Dispergierbarkeit wurde durch Zentrifugieren einer Dispersion bei 2000 U/min (10 min) und Trocknen (bei 120°C) und Auswiegen des Niederschlags bestimmt.

50

Dispergierbare Metalloxide/Metallaquoxide im Sinne der Erfindung sind insbesondere solche, die sich nach dem in dieser Vorschrift beschrieben Verfahren zu > = 95 Gew.-% bzw. > = 98 Gew. in dispergiertem Zustand verbleiben.

55

Beispiel 1

20 g wasserdispergierbares, nanokristallines (Kristallitgröße gemessen am 120-Reflex: 8–12 nm) Tonerdehydrat (CONDEA-Produkt Disperal® S) entsprechend 14,4 g Al₂O₃ wurden in einer Lösung von 4 g p-Toluolsulfinsäure in 180 g demineralisiertem Wasser dispergiert und 30 min lang unter Rühren auf 90°C erhitzt. Dabei stellte sich ein pH-Wert von 1,5 ein. Die Dispersion dickte etwas ein. Nach Abkühlen wurde die Dispersion sprühgetrocknet (Inlet-Temperatur 240–270°C, Outlet-Temperatur < 110°C). Man erhielt ein weißes geruchloses Pulver mit aus Tabelle 2 ersichtlichen Eigenschaften. Die Dispergierbarkeit des erhaltenen Pulvers ist in Tabelle 1 und 4 dargestellt.

60

Beispiel 2

(ptsa-modifiziertes Silica-Alumina)

65

Ansatz:

180 g demin. Wasser

4 g p-Toluolsulfonsäure
20 g Siral® 30 D

In einer Lösung von 4 g p-Toluolsulfonsäure in 180 g demineralisiertem Wasser wurde eine Dispersion von 20 g Siral® 30D hergestellt. Es entstand eine gelbliche solartige Dispersion. Diese wurde sprühgetrocknet. Der C-Wert nach 5 dem Trocknen beträgt 8,61%. Das Pulver ist redispersierbar (99%) in Wasser und Ethanol und nach Lösungsmittelaustausch auch in Hexanol und Ethylenglycol.

Beispiel 3

10 4 g Postdodecylbenzolsulfonsäure (Marlon AS-3) wurden in 180 g Toluol gelöst und 20 g Disperal S zugegeben. Die Mischung wurde 30 min lang bei 80°C gerührt. Es entstand ein leicht gelbliches Sol mit ca. 10% Feststoffanteil, das Aluminiumoxid-Partikel mit einer Partikelgröße um 195 nm (gemessen mit Photonenkorrelationsspektroskopie, PCS) enthielt. Das Sol war zu 97,3% zentrifugierstabil (10 min bei 2000 upm). Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 15 40°C/77 mbar wurde ein gelbliches kristallartiges Pulver erhalten, das in Toluol, in Tetrahydrofuran (THF), in Butanol, in Methyltertiärbutylether (MTBE) und in Trichlormethan redispersiert werden kann. In Chlorbenzol kann man eine transluzente Dispersion erhalten, die jedoch nicht zentrifugierstabil ist. Das Pulver ist zu 100% hydrophob, d. h. die Dispersierbarkeit in Wasser ist durch die Umsetzung mit Marlon AS-3 auf 0% reduziert. Die Organosole zeichnen sich durch ihre Langzeitstabilität gegenüber Agglomeration aus. Eine Zunahme der Viskosität nach mehreren Tagen wurde nicht beobachtet. Die Dispersierbarkeit des Pulvers ist in Tabelle 3 dargestellt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tab. 1

Dispergierbarkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln

L	D	P [nm]	T [%]	B	Z [%]
Aceton	Ja (opak)	80	60.6 %	bei 20% FESG thixotrop	94.2 %
Ethanol	Ja	100	84.5 %	-	99.0 %
i-Propanol	ja , einge- schränkt	-			n.b.
n-Butanol	ja (opak)	97			99,5 %
Hexanol	Ja	335	65.8 %	thixotrop	84.6 %
Ethylen- glycol	ja (opak)				
THF	ja (opak)	121			96,5 %
DMSO	ja (opak)	104			95,0 %
Chlorbenzol	LSMA* (20% FSTG)	400		niedrige Viskosi- tät	99,5 %
Dichlor- methan	Nein	-			-
Toluol	LSMA	n.m.		geliert,	n.b.
1,6-Hexan- dioldiacry- lat	LSMA	-		polymeri- siert im UV	n.b.

Legende Tab. 1:

L = Lösungsmittel Z = Zentrifugierstabilität

D = Dispergierbarkeit bis 10 2000 upm/10 min

Gew.% Feststoffgehalt LSMA= durch Lösungsmittel-

P = Partikelgröße in nm austausch

T = Transmission bei 0,1% FESG = Feststoffgehalt

n.m. = PCS nicht möglich

B = Bemerkungen

* zunächst in Aceton dispergiert, dann gleiche Menge Lösungsmittel (hier: Chlorbenzol) zugegeben und das Aceton durch Rühren unter Erwärmen auf 40°C vertrieben.

DE 199 31 204 A 1

Tab. 2

Physikalische Kenndaten des Pulvers

		9,1 Gew. % ptsa	16,8 Gew. % ptsa
Spezifische Oberfläche (BET) (3 h bei 250°C aktiviert)	[m ² /g]	-	135
Porenvolumen (0-1000 nm Porendurchmesser)	[cm ³ /g]	-	0.23
mittlerer Porenradius	[nm]	-	3.2
Al ₂ O ₃ -Gehalt	[%]	-	66
C-Gehalt	[%]	3.8	6.5
Partikelgröße (dynamische Laserstreuung)		d ₁₀ : 0.7 d ₅₀ : 2.2 d ₉₀ : 8.6	d ₁₀ : 0.3 d ₅₀ : 1.2 d ₉₀ : 8.5

Tab. 3

Dispergierbarkeit von Disperal® S/Marlon AS-3 in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Dispergier- barkeit %	Partikelgröße (PCS) nm	Transmission
			%
Toluol	95.5	166	63.7
THF	99.0	113	32.3
Butanol	99.0	130	44.5
MTBE	85	-	6.8
Trichlormethan	98.5	64	42.3

50

55

60

65

Tab. 4

Dispergierbarkeit von Disperal® PTSA in Lösungsmittel-Gemischen (10 Gew.-% Feststoff)

Lösungsmittel	Verhältnis	Partikelgröße (PCS) Nm	Zentrifugiersta- bilität, (2000 U/min / 10 min) %
CHCl ₃ : MeOH	90 : 10	90	98
CHCl ₃ : MeOH	70 : 30	70	97
CHCl ₃ : MeOH	50 : 50	80	97,5
CHCl ₃ : MeOH	30 : 70	107	97,5
CHCl ₃ : MeOH	10 : 90	70	98,5
CH ₂ Cl ₂ : MeOH	90 : 10	97	98
CH ₂ Cl ₂ : MeOH	70 : 30	109	96
CH ₂ Cl ₂ : MeOH	50 : 50	103	96,3
CH ₂ Cl ₂ : MeOH	30 : 70	97	98,5
CHCl ₃ : Aceton	70 : 30	148	84
CHCl ₃ : Aceton	50 : 50	52	97,5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von modifizierten in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metalloxiden bzw. Metallaquoxiden durch Umsetzung

(A) eines oder mehrerer Metalloxide bzw. Metallaquoxide mit einer Kristallitgröße kleiner 150 nm, bestimmt mittels Röntgenbeugung am 021 Reflex, und einer Partikelgröße von 10 bis 5000 nm, vorzugsweise 20 bis 1000 nm, mit

(B) einer oder mehrerer organischer Sulfonsäuren, wobei

(i) die organische Sulfonsäure eine Mono-, Di- oder Tri- alkyl-benzolsulfonsäure ist, worin der/die Alkylreste C₁- bis C₄- Alkylreste sind, soweit die Umsetzung in einer weitgehend wäßrigen Umgebung erfolgt, oder

(ii) die organische Sulfonsäure zumindest 16 Kohlenstoffatome aufweist und zumindest einen aromatischen Ring aufweist, soweit die Umsetzung in einem organischen aprotischen Lösungsmittel erfolgt, wobei die Komponenten (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 99,9.0,1 bis 70.30, vorzugsweise 98.2 bis 80 : 20 eingesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalloxide bzw. Metallaquoxide Tonerden, Tonerdehydrate, insbesondere amorphe Tonerdehydrate, böhmische oder pseudoböhmische Tonerden, Titandioxid, Aluminiumsilikat bzw. Si/Al-Mischoxide, Zirkonoxid, Lanthanoxid, Ceroxid, Zinnoxid, Eisenoxid oder deren Mischoxide eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Sulfonsäure Toluolsulfonsäure, vorzugsweise p-Toluolsulfonsäure, ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Sulfonsäure eine organische Verbindung des Typs R-SO₃H ist, worin R ein alkylsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen ist.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide bzw. Metallaquoxide und die organische Sulfonsäure bei einer Temperatur von 0 bis 380°C, vorzugsweise bei 0 bis 90°C, in Kontakt gebracht werden.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide bzw. Metallaquoxide mit der organischen Sulfonsäure für 30 s bis 7 Tage, vorzugsweise 30 bis 90 min, und vorzugsweise unter Rühren in Kontakt gebracht werden.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide durch Sprührocknung, Gefriertrocknung, Mikrowellentrocknung, Trocknung in überkritischen Lösungsmitteln, Filtration oder Trommeltrocknung getrocknet werden.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Metalloxide/Metallaquoxide in organischen Lösungsmitteln mit Feststoffgehalten von 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 bis

DE 199 31 204 A 1

30 Gew.-% dispergierbar, sind.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Metall-
oxid/Metallaquoxid durch Extrusion, Tablettierung oder Kugeltropfverfahren zu Formkörpern, verarbeitet wird.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide bzw.
Metallaquoxide in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen werden und dieses Lösungsmittel gegen ein
zweites Lösungsmittel ausgetauscht wird.

11. Sulfonsäure-modifizierte Metalloxide bzw. Metallaquoxide herstellbar gemäß einem der vorhergehenden Ver-
fahren.

12. Metalloxid- bzw. Metallaquoxid-Dispersion enthaltend die sulfonsäure-modifizierten Metalloxide/Metallaquo-
xide gemäß Anspruch 11 und einen Zusatz zumindest eines organischen Viskositätsstellmittels.

13. Metalloxid- bzw. Metallaquoxid-Dispersion gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das organische
Viskositätsstellmittel eine wäßrige Dispersion einer organischen Verbindung, insbesondere einer polymeren/oligo-
meren Verbindung, wie Cellulose, ein Cellulose-Derivat, ein Polyacrylat oder Polyvinlyalkohol ist.

14. Verwendung der sulfonsäure-modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide gemäß Anspruch 11, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das modifizierte Metalloxid/Metallaquoxid als Füllmaterial in lösungsmittelbasierten Farben
oder Lacken oder in nichtwasserlösliche Kunststoffe eingebracht wird.

15. Verwendung der sulfonsäure-modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide gemäß Anspruch 11 zur Herstel-
lung von Beschichtungen, vorzugsweise von transparenten Beschichtungen, auf Folien, Metallen/Metalloxiden,
Glas, PVC und anderen Kunststoffen.

16. Verwendung der sulfonsäure-modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide gemäß Anspruch 11 zur Herstel-
lung von Katalysatorträgern.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1 / 1**Viskositätsverlauf in Aceton**